

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年2月21日 (21.02.2002)

PCT

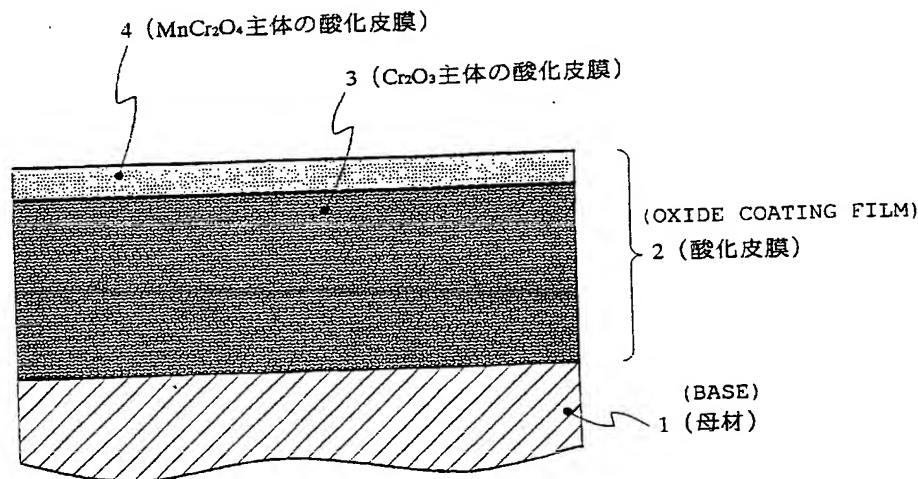
(10) 国際公開番号  
WO 02/14566 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 19/05, C22F 1/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06647
- (22) 国際出願日: 2001年8月1日 (01.08.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-244452 2000年8月11日 (11.08.2000) JP  
特願2001-219742 2001年7月19日 (19.07.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 穴田博之 (ANADA, Hiroyuki) [JP/JP]. 井本利広 (IMOTO, Toshihiro) [JP/JP]. 宮原 整 (MIYAHARA, Osamu) [JP/JP]; 〒660-8660 兵庫県尼崎市東向島西之町1番地 住友金属工業株式会社 関西製造所特殊管事業所内 Hyogo (JP). 来村和潔 (KITAMURA, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 穂上照忠, 外 (HONOUE, Terutada et al.); 〒660-0892 兵庫県尼崎市東難波町五丁目17番23号 住友生命尼崎ビル 穂上特許事務所 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: NICKEL-BASED ALLOY PRODUCT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: Ni基合金製品とその製造方法

3... (OXIDE COATING FILM CONSISTING MAINLY OF  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )4... (OXIDE COATING FILM CONSISTING MAINLY OF  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ )

(57) Abstract: A nickel-based alloy product having, on the surface thereof, an oxide coating film comprising at least two layers comprising a first layer which consists mainly of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and in which chromium accounts for 50% or more of all metal elements and a second layer consisting mainly of  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  present on the outer side of the first layer, the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in the first layer having a crystal grain diameter of 50 to 1,000 nm, the oxide coating film having a total thickness of 180 to 1,500 nm; and a process for producing the nickel-based alloy product (1), characterized by subjecting a nickel-based alloy product to a treatment for forming an oxide coating film in which the product is held at 650 to 1,200°C for 1 to 1,200 minutes in a hydrogen atmosphere or a hydrogen/argon mixture atmosphere each having a dew point of -60 to +20°C. The product (1) is extremely less apt to release nickel in high-temperature water over long. It is suitable for use as a member especially for nuclear reactors.

[続葉有]

WO 02/14566 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

(1)金属元素の総量に占める Cr が 50 % 以上である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主体とする第 1 層、およびこの第 1 層の外側に存在する  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を主体とする第 2 層の少なくとも 2 層を含む酸化皮膜が表面に存在し、上記第 1 層の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の結晶粒径が 50 ~ 1000nm であり、酸化皮膜の全厚みが 180 ~ 1500nm である Ni 基合金製品。

(2)Ni 基合金製品を、露点が - 60 °C から + 20 °C である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で 650 ~ 1200 °C の温度で 1 ~ 1200 分間保持する酸化皮膜形成処理を施すことを特徴とする上記(1)の Ni 基合金製品の製造方法。

上記(1)の製品は、長期間にわたり高温水環境で Ni の溶出が極めて少なく、特に原子炉の部材として用いるのに好適である。

## 明 細 書

## Ni 基合金製品とその製造方法

## 05 技術分野

本発明は、高温水環境で長期間にわたり使用しても、Ni の溶出が少ない Ni 基合金製品およびその製造方法に関する。この Ni 基合金製品は、原子力構造部材等の用途に好適である。

## 10 従来背景

Ni 基合金は、機械的性質にも優れているので種々の部材として使用されている。特に原子炉の部材として使用される材料としては、高温水に曝されるので耐食性に優れた Ni 基合金が使用され、たとえば、加圧水型原子炉（PWR）の蒸気発生器にはアロイ 690（60 % Ni - 30 % Cr - 10 % Fe、商品名）が使用されている。

これらは短いもので数年、長い場合には数 10 年もの間、原子炉の炉水環境である 300 °C 前後の高温水の環境で用いられることになる。Ni 基合金は、耐食性に優れており腐食速度はおそいが、長期間の使用によりわずかではあるが Ni が母材から溶出して Ni イオンとなる。

溶出した Ni は、炉水が循環する過程で、炉心部に運ばれ燃料の近傍で中性子の照射を受ける。Ni が中性子照射を受けると核反応により Co に変換する。Co は、半減期が非常に長いため、放射線を長期間放出し続ける。従って、溶出 Ni 量が多くなると、定期検査などをおこなう作業者の被曝線量が増大する。

被曝線量を少なくすることは、軽水炉を長期にわたり使用していく上で非常に重要な課題である。従って、これまでも材料側の耐食性の改善や原子炉水の水質を制御することにより Ni 基合金中の Ni の溶

出を防止する対策が採られてきた。

特開昭 64 - 55366 号公報には、Ni 基合金伝熱管を  $10^{-2} \sim 10^{-4}$  torr という真空度の雰囲気、400 ~ 750 °C の温度域で焼鈍してクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成させ、耐全面腐食性を改善する方法が  
05 開示されている。また、特開平 1-159362 号公報には、不活性ガス中に  $10^{-2} \sim 10^{-4}$  体積%の酸素を混入させ、400 ~ 750 °C の温度域で熱処理してクロム酸化物 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) を主体とする酸化皮膜を生成させ耐粒界応力腐食割れ性を改善する方法が開示されている。

特開平 2-47249 号公報および同 2-80552 号公報には、加熱器管用ステン  
10 レス鋼を特定量の酸素を含む不活性ガス中で加熱してクロム酸化物からなる皮膜を生成させることにより、ステンレス鋼中の Ni や Co の溶出を抑制する方法が開示されている。

特開平 3-153858 号公報には、Cr 含有酸化物を Cr を含まない酸化物より多く含む酸化物層を表面に備えた高温水中での耐溶出性ステン  
15 レス鋼が開示されている。

これらの方法は、いずれも  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主体とする酸化皮膜を熱処理により生成させることにより金属溶出量を低減させるものである。しかし、これらの方法で得られた  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜は、長期間の使用では損傷等によって溶出防止の効果が失われる。これは、皮膜厚さが不十分なこと、  
20 皮膜構造が不適当なこと、および皮膜中の Cr 含有量が少ないことが原因であると考えられる。

#### 発明の開示

本発明の課題は、長期間にわたり高温水環境で Ni の溶出が極めて少ない Ni 基合金製品およびその製造方法を提供することにある。  
25

本発明は、下記(1)の Ni 基合金製品と(2)のその製造方法を要旨とする。なお、以下の説明において、成分含有量の%は、特に断らない限

り質量%である。

(1) 金属元素の総量に占める Cr が 50 % 以上である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主体とする第 1 層、およびこの第 1 層の外側に存在する  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を主体とする第 2 層の少なくとも 2 層を含む酸化皮膜が表面に存在し、上記第 1 層の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の結晶粒径が 50 ~ 1000nm であり、酸化皮膜の全厚みが 180 ~ 1500nm である Ni 基合金製品。

(2) Ni 基合金製品を、露点が - 60 °C から + 20 °C である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で 650 ~ 1200 °C の温度で 1 ~ 1200 分間保持する酸化皮膜形成処理を施すことを特徴とする上記(1)の Ni 基合金製品の製造方法。

上記(1)の製品の母材となる Ni 基合金は、C : 0.01 ~ 0.15 %、Mn : 0.1 ~ 1.0 %、Cr : 10 ~ 40 %、Fe : 5 ~ 15 % および Ti : 0.1 ~ 0.5 % を含み、残部が Ni および不純物からなる Ni 基合金であることが望ましい。

上記(2)の製造方法においては、前記の酸化皮膜形成処理の後に、さらに 650 ~ 750 °C で 300 ~ 1200 分間保持する熱処理を施してもよい。また、酸化皮膜形成処理の前に、冷間加工を施してもよい。冷間加工は Ni 基合金製品の表面を Cr が拡散しやすい状態にし、後続の酸化皮膜形成処理において酸化皮膜形成を促進する効果がある。

本明細書における「Ni 基合金製品」には、Ni 基合金で作られた各種の製品、例えば管、板、棒およびそれらから成形された容器等を含む。また、Ni 基合金製品の表面とは、同製品表面の一部分または全部をいう。例えば、製品が蒸気発生器管であれば、その内表面だけに酸化皮膜を形成させてもよい。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主体とする第 1 層の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の結晶粒径とは、下記のようにして求めるものである。即ち、Ni 基合金製品を例えばブロムメタノール液中で溶解し、残った酸化皮膜の母材界面側を、フィールドエミッション型 2 次電子顕微鏡 (FE - SEM) により、20,000 倍で 3 視野

観察して各結晶の短径と長径の平均値を1結晶粒の粒径とし、それらの平均値を求める。その値が結晶粒径である。

#### 図面の簡単な説明

05 図1は、本発明のNi基合金製品の表面付近の断面を模式的に示す図である。

図2は、表面に酸化皮膜を有するNi基合金のSIMS分析結果を示す図である。

#### 10 発明を実施するための最良の形態

##### 1. 本発明製品を構成するNi基合金

本発明のNi基合金製品の母材は、Niを主要成分とする合金である。特に、Cを0.01～0.15%、Mnを0.1～1.0%、Crを10～40%、Feを5～15%およびTiを0.1～0.5%含み、残部がNiおよび不純物からなる合金が望ましい。その理由は次のとおりである。

Crは、金属の溶出を防止することのできる酸化皮膜を生成させるために必要な元素で、そのような酸化皮膜を生成させるためには10%以上含有させる必要がある。しかし、40%を超えると相対的にNi含有量が少なくなるので合金の耐食性が低下する。

20 Feは、Niに固溶し高価なNiの一部に代えて使用できる元素である。ただし、15%を超えるとNi基合金の耐食性が損なわれる。

Cは合金の粒界強度を高めるために0.01%以上含有されるのが望ましい。一方、良好な耐応力腐食割れ性を得るためには、0.15%以下にするのが好ましい。さらに、好ましいのは0.01～0.06%である。

25 Mnは、第2層の $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 主体の皮膜を形成させるために0.1%以上含有されるのが望ましい。ただし、1.0%を超えると合金の耐食性を低下させる。

Ti は、合金の加工性向上のために 0.1 %以上の含有が望ましい。しかし、0.5 %を超えると合金の清浄性が損なわれる。

上記の成分以外は実質的に Ni である。優れた耐食性を備えた Ni 基合金とするためには、Ni 含有量は 45 ~ 75 %とするのが好ましい。不純物としての Si は 0.50 %以下、Cu は 0.50 %以下、S は 0.015 %以下、P は 0.030 %以下に抑えるのが望ましい。

上記の Ni 基合金として代表的なものは、下記の 2 種類である。

① C : 0.15 %以下、Si : 0.50 %以下、Mn : 1.00 %以下、P : 0.030 %以下、S : 0.015 %以下、Cr : 14.00 ~ 17.00 %、Fe : 6.00 ~ 10.00 %、Cu : 0.50 %以下、Ni : 72.00 %以上の合金。

② C : 0.05 %以下、Si : 0.50 %以下、Mn : 0.50 %以下、P : 0.030 %以下、S : 0.015 %以下、Cr : 27.00 ~ 31.00 %、Fe : 7.00 ~ 11.00 %、Cu : 0.50 %以下、Ni : 58.00 %以上の合金。

## 2. 酸化皮膜

### (1)酸化皮膜の構造

図 1 は本発明の Ni 基合金製品の表面付近の断面を模式的に示したものである。図示のように、Ni 基合金製品の表面には酸化皮膜 2 があるが、その断面構造は、大別すると母材 1 に近い方から  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主体とする第 1 層 3 とその外側の  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を主体とする第 2 層 4 からなる。

図 2 は、Cr が 29.3 %、Fe が 9.7 %、残部が Ni である合金を母材として、その表面に酸化皮膜を生成させた試料の 2 次イオン質量分析法 (SIMS) による分析結果である。この図の Cr の構成比の高い部分が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主体とする第 1 層であり、Mn の構成比の高い最外層が  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を主体とする第 2 層である。これらの層には Mn、Al、Ti 等の酸化物も含まれるがそれらの量はわずかである。

酸化皮膜は、その中での Ni の拡散速度が小さいものでなくてはならない。また、製品の使用中に皮膜が破壊されるようなことがあっても

すぐに再生することにも必要である。このような機能を持つには酸化皮膜が上記のような構造を有し、さらに、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主体とする第1層のCr含有量、緻密さ等が適正でなければならない。

05 従来のNi基合金の酸化皮膜の金属溶出防止能が低いのは、酸化皮膜中の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の占める割合が低いこと、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の膜厚が薄いこと、および $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の皮膜が緻密でないことに起因している。

### (2)第1層のCr含有量

10 高温水環境におけるNi基合金からのNiの溶出量に影響するのは、第1層の酸化皮膜中のCr濃度である。そして、そのNiの溶出量を小さくするためには、第1層中のCr含有量が50%以上で、かつ皮膜厚さと緻密さが所定の範囲にある場合である。このCr含有量が多いほど溶出防止効果が大きく、望ましいのは70%以上である。

15 なお、ここでいうCrの含有量とは、第1層である $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主体とする皮膜中の全金属成分の総量を100としたときにその中に占めるCrの質量%である。本明細書ではこのCr含有量が50%以上の皮膜を「 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主体とする皮膜」という。

### (3)第1層の中の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の結晶粒径

20 酸化皮膜の緻密さを示す尺度として $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の結晶粒径が重要である。Ni基合金製品を高温水環境で使用すると、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 膜を通して母材からNiが溶出する。そのときNiは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の粒界を拡散して移動する。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の結晶粒径が50nmよりも小さいと、結晶粒界が多くなり、Niの拡散を助長し、その溶出が起こりやすくなる。従って、結晶粒径の下限を50nmとした。

25  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 酸化皮膜がNi基合金上に均一に生成していても、いろいろな理由により $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 膜の破壊が起こる。破壊が起こると酸化皮膜が全くない場合よりは少ないが、破壊箇所からのNiの溶出が起こる。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 膜が破壊される原因は、大きく分けると次の2つである。まず、製



造中または使用中の製品に負荷される外力である。製造中の外力の代表例は曲げ加工である。使用中の外力としては振動などが挙げられる。もう一つは、母材と酸化皮膜の熱膨張率の相違に基づく応力である。

05 Ni 基合金の母材と酸化皮膜とでは熱膨張率に差がある。従って、母材表面に高温で酸化皮膜を生成させた後、室温まで冷却すると酸化皮膜には圧縮応力が、母材には引張応力が発生する。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の結晶粒径が 1000nm を超えて粗大になると  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の強度が低下し、上記のような応力による皮膜の破壊に対する抵抗力が小さくなる。

#### (4)第 1 層の皮膜厚さおよび酸化皮膜の全厚さ

10 Ni 基合金の表面からの Ni 溶出を防止する酸化皮膜として用いることのできる可能性があるのは  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  である。いずれも高温水中で比較的溶解度が少なく緻密な酸化皮膜を生成させれば、Ni 溶出の防止に有効である。しかし、Ni 基合金中に Ti、Al 等が多量に存在すると金属間化合物や介在物が多くなり、合金の加工性  
15 や耐食性に好ましくない影響を及ぼす。従って、本発明では Ni 基合金製品の表面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主体とする酸化皮膜を積極的に生成させるのである。

高温水環境における Ni 基合金からの Ni の溶出は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主体とする皮膜の厚さにも影響される。Ni の溶出防止に対して有効な  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 主体の皮膜の厚さは 170 ~ 1200nm である。170nm 未満の厚さでは比較的短時間で皮膜が破壊されて Ni が溶出し始める。一方、1200nm を超  
20 えると、曲げ加工などの際に皮膜に亀裂が生じやすくなる。従って、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 主体の皮膜の厚さは 170 ~ 1200nm が適当である。

前記のように母材と酸化皮膜との間には熱膨張率の差があるため、  
25 酸化皮膜の全厚さが 1500nm を超えると皮膜に亀裂が生じて剥離しやすくなる。従って、酸化皮膜の全厚さの上限を 1500nm とする。全厚さの最小値は、上記の第 1 層の厚さの望ましい下限値と次に述べる第 2 層

の望ましい下限値の合計量である 180nm となる。

なお、酸化皮膜の全厚さとは、図 2 において酸素 (O) の相対強度が最大値の半分になる位置 (図 2 中に破線で示す位置) から図 2 の左端までの距離 (L) をいう。この L から下記の第 2 層の厚さ (L<sub>2</sub>) を差し引いた厚さ (L<sub>1</sub>) が第 1 層の厚さである。

(5)  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を主体とする第 2 層。

第 2 層は、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を主体とする酸化膜である。先に説明した図 2 の左端部分の Mn の構成比が 3 % 以上となる部分を「 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を主体とする第 2 層」という。従って、第 2 層の厚さは図 2 に示す L<sub>2</sub> である。

$\text{MnCr}_2\text{O}_4$  層は、母材中に含まれる Mn が外層まで拡散することで生成する。Mn は Cr と比べると酸化物の生成自由エネルギーが低く、高い酸素分圧下で安定である。このため、母材近傍付近では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が優先的に生成し、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  はその外層で生成する。Mn 単独の酸化物にならないのは  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  がこの環境下で安定で Cr 量も十分あるからである。Ni や Fe も同様に酸化物の生成エネルギーが低いが、拡散速度が遅いためこのような層状酸化膜に成長しない。

$\text{MnCr}_2\text{O}_4$  により使用環境中において  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜が保護される。また、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜が何らかの理由で破壊された場合でも  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  が存在することによって  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜の修復が促進される。このような効果を得るために  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  の皮膜は 10 ~ 200nm 程度の厚さで存在するのが望ましい。

母材中の Mn 含有量を増やすと  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を積極的に生成させることができる。しかし、Mn をあまり増やすと耐食性に悪影響を及ぼし、また製造コストが上昇する。従って、前記のように母材の Mn 含有量は 0.1 ~ 1.0 % であることが望ましい。特に望ましいのは 0.20 ~ 0.40 % である。

(6)本発明の Ni 基合金製品の製造方法について

本発明の製造方法は、Ni 基合金製品の表面に上述した Ni の溶出防止性に優れた酸化皮膜を生成させることを特徴としている。

05 Ni 基合金の管や板のような製品は、所定の化学組成の Ni 基合金を溶製してインゴットとした後、通常、熱間加工ー焼きなましの工程、または、熱間加工ー冷間加工ー焼きなましの工程で製造される。さらに、母材の耐食性を向上させるため、T T (Thermal Treatment)と呼ばれる特殊熱処理が施されることもある。

10 本発明の製造方法における酸化皮膜を生成させる処理は、上記の焼きなましの後に行ってもよく、また焼きなましを兼ねて行ってもよい。焼きなましを兼ねて行えば、従来の製造工程に加えて酸化皮膜形成のための熱処理工程を追加する必要がなくなり、製造コストが嵩まない。また焼きなまし後に T T 処理を行う場合は、これを酸化皮膜形成の熱処理と兼ねて行ってもよい。さらには、焼きなましと T T 処理の両者を酸化皮膜形成の処理としてもよい。

15 以下、酸化皮膜形成のための熱処理条件を規定した理由を説明する。

(6)-1.雰囲気

20 上述の酸化皮膜を Ni 基合金製品の表面に生成させるためには熱処理時の雰囲気が重要である。その雰囲気は、水素ガスまたは水素とアルゴンの混合ガス雰囲気で、かつ露点が特定の範囲のものである。

前述の酸化皮膜を緻密に生成させるためには、上記の雰囲気に水分を含有させなければならない。その量は、露点で表したとき - 60 °C から + 20 °C までの範囲である。望ましい露点の範囲は、0 ~ 10 体積 % のアルゴンを含む水素の雰囲気で焼鈍する場合には - 30 ~ + 20 °C、10 ~ 80 体積 % のアルゴンを含む水素雰囲気では - 50 ~ 0 °C である。さらに必要に応じて、上記のように制御したガスを Ni 基合金製品の皮膜を形成しようとする表面に強制的に流すのがよい。

## (6)-2.熱処理温度および時間

熱処理の温度と時間は、必要な酸化膜の構造と厚さを得るために制御する必要がある。まず、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が安定して効率よく生成する温度域を選択する必要がある、その温度域は 650 ~ 1200 °C である。650 °C よりも低温では効率よく  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が生成しない。また、1200 °C よりも高温では生成した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は粒成長により不均一となり、緻密性が失われ溶出防止に適した皮膜にならない。

熱処理時間は皮膜の厚さを決める重要な因子であり、1分未満では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主体とする第1層の酸化皮膜が、厚さ 170nm 以上の均一な皮膜にならない。一方、1200分よりも長時間の熱処理では第1層の酸化皮膜が 1200nm を超えて厚く生成してしまい、また酸化皮膜の全厚が 1500nm を超えて剥離し易くなり、皮膜の Ni 溶出防止効果が小さくなる。

上記の熱処理の前に被処理物 (Ni 基合金製品) に冷間加工を施しておくことが推奨される。冷間加工された表面では酸化皮膜の形成が容易になり、かつ皮膜が緻密になるからである。この冷間加工の加工率は 30 % 以上であることが望ましい。加工率の上限に制約はないが、通常の技術で可能な 90 % が実際上の上限になる。なお、この冷間加工は、製品加工の一環として行うことができる。例えば、管の製造における冷間抽伸や冷間圧延、板の冷間圧延等である。

酸化皮膜形成の熱処理の後に前記の T T 処理を施してもよい。この処理は Ni 基合金製品の高温水中での耐食性、特に耐応力腐食割れ性を高めるのに有効である。処理温度は 650 ~ 750 °C、処理時間は 300 ~ 1200 分が適当である。なお、この処理条件は、前記の酸化物形成処理の条件と重複するので、酸化物形成処理をもって T T 処理に代えることもできる。

## 実施例

実施例により本発明を詳細に説明する。

表 1 に示す化学組成の合金を真空中で溶解し、そのインゴットを以下の工程で板材にした。まず、インゴットを熱間鍛造した後、900 °C に加熱し約 40mm 厚さ、200mm 幅の板に圧延した。さらに冷間圧延して、厚さ 26mm、幅 200mm の板とした。この板に大気中において 1080 °C で焼きなましを施し、表面の酸化皮膜を機械的に除去した後、一部はそのまま、残りはさらに冷間圧延して 8.8mm (加工度 : 35 %) および 5.5mm (加工度 : 78 %) の厚さの板とした。

表 1

合金	供試材の化学組成 (質量%、残部: Niと不純物)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Ti	Co
A	0.015	0.23	0.25	0.002	0.001	29.0	9.5	0.19	0.01
B	0.021	0.25	0.27	0.003	0.001	15.9	8.4	0.20	0.01

上記の板材から溶出試験用の試験片として、厚さ 5 mm、幅 30mm、長さ 50mm の短冊状の試験片を機械加工により採取した。試験片の表面は湿式研磨で # 600 に研磨した。

上記の試験片を最終の焼きなましとして、水素または水素とアルゴンとの混合ガス雰囲気にならずに水蒸気を添加した雰囲気で熱処理した。加熱条件は 600 ~ 1350 °C、加熱時間は 0.5 分から 25 時間 (1500 分)、水分の添加量は露点で - 65 ~ + 30 °C の範囲で変化させた。

各試験片の表面に生成した酸化皮膜を SIMS 分析法で調べて第 1 層 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主体の酸化膜) の厚さと第 2 層 (MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 主体の皮膜) の厚さを調べた。また、試験片をブローメタノール液に浸漬して分

離した酸化皮膜を FE - SEM で観察し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の結晶粒径を調べた。

一部の試験片はそのまま溶出試験に供しイオン溶出量を分析した。  
残りの試験片は、さらに、真空中で特殊熱処理 [ T T ( Thermal Treatment )  
処理 ] を行い、その後の溶出試験を実施した。 T T 処理の条件は、温  
05 度 700 °C、時間 15 時間 ( 900 分 ) である。

溶出試験ではオートクレーブを使用し、純水中で Ni イオンの溶出量  
を測定した。試験片を白金製の容器に入れることで、オートクレーブ  
から溶出してくるイオンにより試験液が汚染するのを防いだ。試験温  
度は 320 °C とし、1000 時間 ( 60,000 分 ) 純水中に浸漬した。試験終了後、  
10 すぐに溶液を高周波プラズマ溶解法 ( I C P ) により分析し、Ni イオ  
ンの溶出量を調べた。

皮膜形成の条件および試験結果を表 2 に示す。No.1 から 18 までは本  
発明の例である。No.19 ~ 22 は比較例である。No. 3、5、9、12、18  
では、特殊熱処理 ( T T 処理 ) を実施していない。

15 溶出した Ni イオンの I C P 分析の結果、本発明の条件で作製した試  
験片からの Ni 溶出量は 0.01 ~ 0.03ppm の範囲で極めて少ない。一方、  
比較例の試験片では 0.12 ~ 0.92ppm であった。

20

25

表 2

試験 番号	使用 合金	皮膜形成 処理前の 冷却率 (%)	皮 膜 形 成 処 理 条 件				TT処理 の有無 (注)	皮 膜 構 成			Ni の 溶出量 (ppm)	区 分
			ガスの種類	露 点 (°C)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (分)		第1層 (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 主体の皮膜) 厚さ (nm) 粒径 (nm) Cr濃度 (%)	第2層 (MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 主体の皮膜) の厚さ (nm)	全皮膜 厚さ (nm)		
1	A	35	H <sub>2</sub>	10	1100	4	有	815 350 92	135	950	0.01	本発明例
2	B	35	H <sub>2</sub>	10	1050	3	有	780 290 91	78	858	0.02	
3	A	35	H <sub>2</sub>	10	850	600	無	1235 120 65	215	1450	0.01	
4	B	35	H <sub>2</sub>	0	1090	5	有	780 280 91	110	890	0.03	
5	A	35	H <sub>2</sub>	0	700	900	無	1180 760 76	210	1390	0.01	
6	B	35	H <sub>2</sub> +Ar (20 vol.%)	10	1100	4	有	765 300 92	113	878	0.01	
7	B	35	H <sub>2</sub> +Ar (20 vol.%)	0	1050	3	有	883 280 88	81	764	0.02	
8	B	35	H <sub>2</sub> +Ar (20 vol.%)	-25	1090	150	有	1230 890 68	150	1380	0.01	
9	A	35	H <sub>2</sub> +Ar (20 vol.%)	-54	700	12	無	196 80 59	25	221	0.01	
10	A	35	H <sub>2</sub> +Ar (60 vol.%)	10	1100	4	有	794 315 96	111	905	0.01	
11	B	35	H <sub>2</sub> +Ar (60 vol.%)	0	1050	3	有	745 289 95	88	833	0.01	
12	A	35	H <sub>2</sub> +Ar (60 vol.%)	-25	850	600	無	1190 580 73	242	1432	0.01	
13	A	0	H <sub>2</sub>	0	1100	4	有	945 330 85	75	1020	0.01	
14	B	0	H <sub>2</sub>	10	1050	3	有	820 245 78	110	930	0.02	
15	B	78	H <sub>2</sub>	10	1100	4	有	1032 315 96	83	1115	0.01	
16	B	78	H <sub>2</sub>	0	1050	3	有	680 288 94	70	750	0.01	
17	A	78	H <sub>2</sub>	-25	1090	50	有	1230 450 88	160	1390	0.01	
18	A	78	H <sub>2</sub>	-54	700	12	無	185 98 80	35	220	0.01	
19	A	加工せず	H <sub>2</sub>	30 *	1350 *	30	有	1220 690 *	120	1340	0.12	比較例
20	B	加工せず	H <sub>2</sub>	30 *	1350 *	1500 *	有	1280 750 *	320	2900 *	0.31	
21	A	加工せず	H <sub>2</sub>	-65 *	600 *	300	有	120 76 29 *	30	150 *	0.92	
22	B	加工せず	H <sub>2</sub>	20	1000	0.5 *	有	90 250 73	30	120 *	0.82	

(注) TT 処理の条件: 725°C×600 分。 \* 印は本発明で定める条件を外れたもの。

### 産業上の利用可能性

本発明の Ni 基合金製品は、高温水環境で長期間にわたり使用しても Ni の溶出が極めて少ないものである。この Ni 基合金製品は本発明の方法によって容易に製造できる。本発明製品は、特に原子力構造部材

05

に使用するのに好適である。



## 請求の範囲

1. 金属元素の総量に占める Cr が 50 質量 % 以上である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主体とする第 1 層、およびこの第 1 層の外側に存在する  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を主体とする第 2 層の少なくとも 2 層を含む酸化皮膜が表面に存在し、上記第 1 層の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の結晶粒径が 50 ~ 1000nm であり、酸化皮膜の全厚みが 180 ~ 1500nm である Ni 基合金製品。

2. 母材が、質量 % で C : 0.01 ~ 0.15 %、Mn : 0.1 ~ 1.0 %、Cr : 10 ~ 40 %、Fe : 5 ~ 15 % および Ti : 0.1 ~ 0.5 % を含み、残部が Ni および不純物からなる Ni 基合金である請求項 1 に記載の Ni 基合金製品。

3. Ni 基合金製品を、露点が - 60 °C から + 20 °C である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で 650 ~ 1200 °C の温度で 1 ~ 1200 分間保持することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の Ni 基合金製品の製造方法。

4. Ni 基合金製品を、露点が - 60 °C から + 20 °C である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で 650 ~ 1200 °C の温度で 1 ~ 1200 分間保持する熱処理を施し、さらに 650 ~ 750 °C で 300 ~ 1200 分間保持する熱処理を施すことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の Ni 基合金製品の製造方法。

5. Ni 基合金製品を、冷間加工した後に露点が - 60 °C から + 20 °C である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で 650 ~ 1200 °C の温度で 1 ~ 1200 分間保持することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の Ni 基合金製品の製造方法。

6. Ni 基合金製品を、冷間加工した後に露点が - 60 °C から + 20 °C である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で 650 ~ 1200 °C の温度で 1 ~ 1200 分間保持する熱処理を施し、さらに 650 ~ 750 °C で 300 ~ 1200 分間保持する熱処理を施すことを特徴とする請求項 1 または 2 に

記載の Ni 基合金製品の製造方法。

図 1

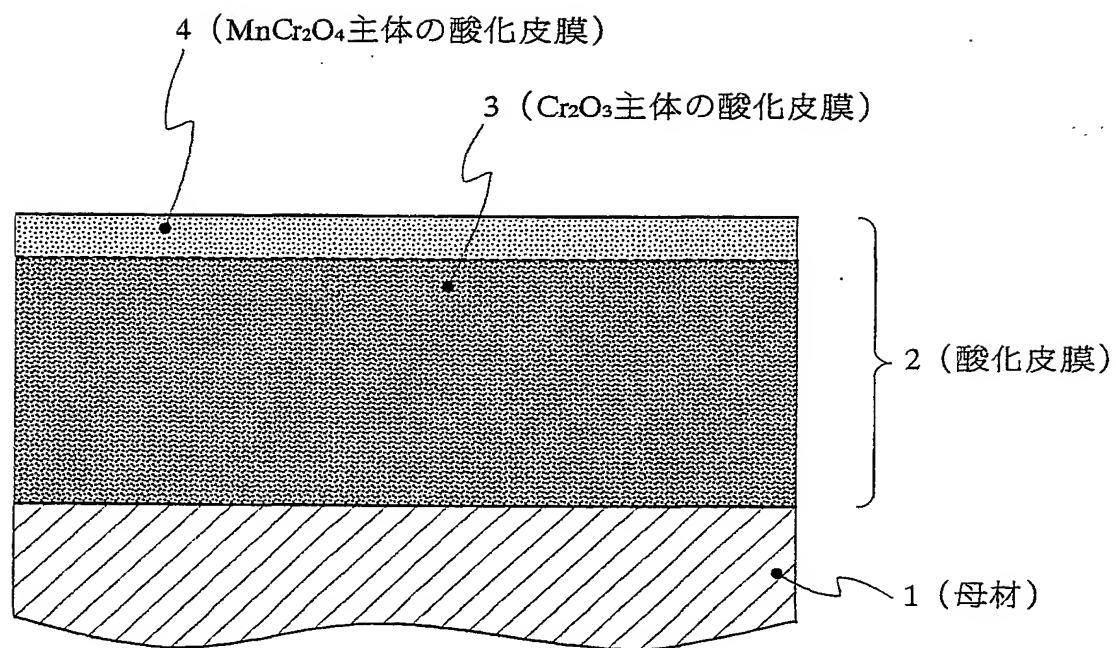




図 2

